

Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona

Proyecto de Fin de Carrera

Degradación de los esmaltes dentales de circona

CIEFMA-UPC

Septiembre 2009-Febrero 2010

Autor : Elise Nanini-Maury

Director : Emilio Jiménez Piqué

Doctorando: Astrid Rueda

Convocatoria : Febrero 2010

Índice

INTRODUCCIÓN	7
I.1 El diente	7
I.2 Origen de la caída de los dientes.	8
I.3 Prótesis como alternativa a la caída y materiales posibles.	8
1. LA CIRCONA DENTAL	11
1.1. La porcelana dental	11
1.2. Propiedades de la circona	12
1.3. Circona 3Y-TZP	16
1.4. Limitaciones en sus utilizaciones: sensibilidad a la degradación hidrotérmica.	17
2. OBJETIVOS	19
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.1. Elaboración de las muestras AS	21
3.2. Proceso de Envejecimiento	24
3.3. Muestras.....	25
3.4. Caracterización y mediciones.....	26
3.4.1. Propiedades del material	26
3.4.2. Difracción de rayos X	27
3.4.3. Análisis XPS (X-Ray photoelectrons spectroscopy)	30
3.4.4. Microscopia RAMAN	32
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	33
4.1. Influencia del proceso de elaboración.....	33
4.2. ¿Influye el color en el proceso de degradación?	37
4.3. Influencia del esmalte y del desbaste dental en las prótesis	38
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	41
AGRADECIMIENTOS	43
A. COSTE ECONÓMICO E IMPACTO AMBIENTAL	45
A.1 Coste económico	45
A.2 Impacto ambiental.....	47
BIBLIOGRAFÍA	48

Resumen

La zircona es un material cerámico que se puede utilizar como biomaterial debido a sus propiedades mecánicas, de biocompatibilidad y de acabado estético. Este material tiene tres tipos de fases: monoclinica (m), tetragonal (t) y cubica (c). La fase monoclinica se observa desde la temperatura ambiente y hasta 1170°C, donde se transforma en la fase tetragonal, la cual predomina hasta 2370°C. Posteriormente y a partir de esta temperatura pasa a tener fase cúbica, la cual se mantiene constante hasta alcanzar su punto de fusión (~2716 °C).[1]

Gracias a sus propiedades mecánicas y biocompatibles, este material fue preliminarmente utilizado en aplicaciones ortopédicas, particularmente en las prótesis de cadera. Sin embargo, en los años 2000 se observó un daño masivo de rotura de cabezas femorales de prótesis de zircona (3Y TZP- Prozyr). El cual llevó a determinar que la humedad jugó un papel decisivo en el proceso de degradación de esta zircona, puesto que no se realizó una buena sinterización de la misma, quedando microporos en superficie, los cuales sirvieron de canal para la inclusión de la humedad en el interior de la prótesis [2-3]. Esto llevó al abandono de la zircona como material de prótesis. Sin embargo, la zircona se está aplicando de manera creciente en el campo de los implantes dentales.

El objetivo principal del proyecto, es **determinar si existe degradación en dos tipos de zircona 3Y-TZP** (una fabricada en el laboratorio de materiales cerámicos del CIEFMA (AS) y otra industrial fabricada por la empresa VITA Zahnfabrik GmbH (VITA) **después de someterse a envejecimiento mediante diferentes tiempos de exposición en atmosfera controlada y cuantificar el porcentaje de fase monoclinica obtenido**, ya que las muestras poseen diferentes características de elaboración como es el caso del esmalte y del colorante que se aplicó sólo en algunas piezas. Adicionalmente, se aprendió el proceso de fabricación, desbaste y esmaltado de una zircona dental.

La Técnica de caracterización empleada para determinar los cambios de fase en la zircona estudiada fue la Difracción de Rayos X, y la cuantificación del porcentaje de fase monoclinica se realizó mediante el método de Toraya [4]. Además, se evaluó la composición del colorante por Espectroscopia de Fotoelectrones con Rayos X (**XPS**) y mediante la Microscopia Raman se confirmó la impermeabilidad del esmalte empleado.

Del proyecto se puede concluir que **todos los materiales estudiados se degradan hidrotérmicamente**. Luego de la cuantificación, se observa que las muestras industriales VITA se degradan más que las AS. Además, el colorante no tiene ninguna influencia en el proceso de degradación, mientras que el desbaste dental al igual que el esmalte actúan como agentes limitantes.

Introducción

I.1 El diente

El diente es un órgano blanco, mineralizado e implantado en el hueso alveolar del maxilar y de la mandíbula. Este órgano permite la masticación, lo que constituye la primera etapa de la digestión. Pero los dientes permiten también sostener los labios y las mejillas, desempeñando así un papel en la estética de la cara y en la pronunciación de los sonidos.

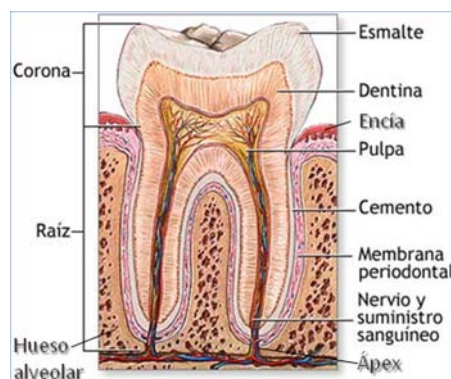


Figura I.1: Esquema del diente [2]

Un diente es un tejido vivo irrigado por nervios y vasos sanguíneos implantado por una a tres raíces (a veces se puede observar más). Hay dos partes distintas en el diente: una parte enterrada en el hueso (la raíz) y otra visible que se llama la corona. Esta última es recubierta con **esmalte**, un tejido muy mineralizado, que es la sustancia la más dura del cuerpo y muy resistente al fuego lo que justifica su utilización como medio de identificación médico legal.

Los nervios y los vasos sanguíneos alcanzan el centro del diente por el ápex cuya apertura es de menos de un milímetro y en conjunto forman la pulpa contenida en esta zona: la **dentina**. Esta dentina es el principal componente del diente, es un tejido mineralizado al 70% por la hidroxiapatita, pero menos duro que el esmalte. El 30% que queda constituye la fase orgánica (20%) compuesta esencialmente de colágeno, y 10%, de agua. La dentina esta perforada por microtubos conteniendo los odontoblastos, es decir las células que sintetizan la dentina a lo largo de la vida.[5]



I.2 Origen de la caída de los dientes.

Los principales responsables de la caída de dientes son las enfermedades parodontales y los accidentes. Al nivel de la encía se pueden manifestar las enfermedades como gingivitis o periodontitis por ejemplo. La primera corresponde a una inflamación importante de las encías y es la más frecuente. Pero estas inflamaciones crónicas debidas a una presencia importante de placas dentales pueden conducir a la periodontitis, es decir una inflamación de todos los tejidos que rodean el diente y cuyas consecuencias son la destrucción del hueso alrededor de los dientes y el descalce de los dientes hasta sus caídas [5-6].

I.3 Prótesis como alternativa a la caída y materiales posibles.

La primera prótesis conocida por los dientes data del neolítico. Se utilizó un hueso de falange para sustituir una segunda premolar [5-6]. A partir de entonces, se puede observar una evolución de las prótesis y de los materiales utilizados.

En primer lugar, hay tres tipos de dispositivos:

- Prótesis removibles, que son de resina o metálica
- Prótesis fijas
- Prótesis sobre implantes metálicos, es decir una corona atornillada sobre el pilar del implante.

Los metales utilizados son o aleaciones cromo-cobalto o materiales base titanio. Algunas veces, se puede notar la presencia de prótesis de aceros inoxidable pero duran menos tiempo. Por otro lado, existe la utilización de cerámicas o porcelana con una composición específica porque hay que añadir ingredientes para reforzar las propiedades mecánicas iniciales. Un aspecto interesante de estos materiales es también la posibilidad de fundir cerámicas sobre metales.

Las ventajas de las cerámicas fundidas sobre metal son sus mayores propiedades mecánicas, su mayor tenacidad debido a la dimensión de material compuesto y un menor volumen de diente arrancado. Pero con este dispositivo tenemos una menor



biocompatibilidad (proviene del metal base) y una peor translucidez respecto a las prótesis de cerámica integral. En efecto, aunque las cerámicas tienen una tenacidad baja y son muy costosas, tienen mejor estética, una alta biocompatibilidad, óptimas propiedades mecánicas, una gran duración y baja conductividad. Tienen también una inercia química apreciable en este contexto. Efectivamente, el material no debería reaccionar con la presencia de los alimentos o medicamentos por ejemplo que esten en contacto directo con la prótesis. [1-5-7-8]

Por eso, se estudia en este proyecto las propiedades de la circona como material de sustitución de dientes.



1. LA CIRCONA DENTAL

1.1. La porcelana dental

Como lo vimos antes, un diente tiene un esmalte. La diferencia entre una prótesis de cadera y una prótesis de diente es la parte estética. Por eso, tenemos tres características más con las prótesis odontológicas:

- Color
- Esmalte
- Desbaste dental

El esmalte es lo que se llama también *porcelana dental*. Este tejido duro se compone principalmente de partículas de feldespato y cuarzo y se distingue de otros cerámicos por su translucidez. Existen cuatro tipos de porcelanas dentales:

- Feldespática que se utiliza para esmaltar las coronas ceramo-metálicas
- Aluminosa, utilizadas por las prótesis In-Céram® con 85% de Alúmina
- Espinel: la presencia de Mg aumenta la resistencia y la translucidez

Nuestras muestras tienen un recubrimiento de **porcelana feldespática**. Es decir que tenemos la mezcla siguiente:

- **Cuarzo** (SiO_2 - 20%): este elemento es la forma cristalina de la sílice. Forma la parte cristalina del esmalte
- **Feldespato** ($\text{K/Na.AlSi}_3\text{O}_8$ o $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -25%): se necesita para la vitrificación y da translucidez a la porcelana
- **Caolín** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -55%): da la blancura y la plasticidad necesaria a la elaboración de la pieza.

Además se puede añadir otros componentes dentro del polvo como colorantes (*Figura 1.1*) (que dan el color a un objeto) o pigmentos (que son sustancias coloreadas). En nuestro



caso, el color del diente se obtiene aplicando más o menos capas de base dentina sobre la muestra [9].



Figura 1.1: Diferentes tintas obtenidas

1.2. Propiedades de la circona

La circona (ZrO_2) es un material cerámico polimorfo con tres tipos de fases cristalinas con diferentes propiedades:

- Monoclínica (m)
- Tetragonal (t)
- Cúbica (c)

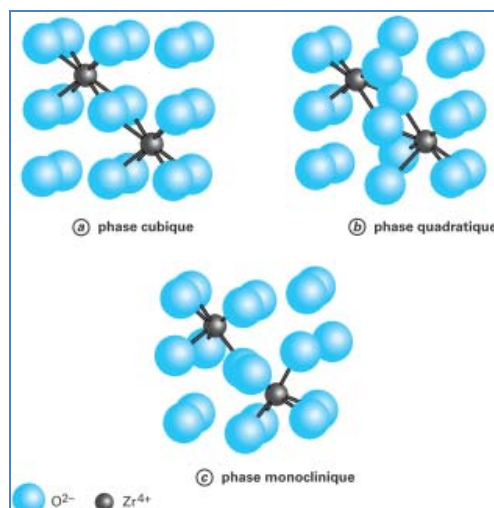


Figura 1.2 : Esquema de las estructuras cristalográficas monoclinica de la circona [10]

La circona pura se obtiene a partir de algunos minerales. Los más conocidos son el circón (66% wt) y la baddeleyita (97,4% wt) [10]. La circona tiene una estructura monoclinica (*figura*



1.2c) a temperatura ambiente (*figura 1.4*). Está coordinado por siete oxígenos. Este orden particularmente irregular hace que esta fase monoclinica forme maclas para minimizar las distorsiones de la red. A presión y temperatura ambiente, se observa la fase monoclinica y hasta 1170°C. [2-8-10]

Alrededor de 1170°C, se observa una transformación de fase de monoclinica a tetragonal. Gracias a la dilatación térmica, la estructura tiene una relajación parcial (o total si la temperatura es muy elevada). Eso permite la obtención de una simetría más importante. Por eso la circona monoclinica es menos densa que la fase tetragonal y con una estructura parecida pero deformada a la de la fluorina CaF_2 (donde los iones Ca^{2+} son coordinados con ocho iones F^-) debido al cociente de poca magnitud entre los radios de Zr^{4+} y O^{2-} . (*Figura 1.3*). Además, el cambio de red da lugar a una contracción de volumen de 4,5% [10].

Luego, predomina la fase tetragonal de 1170°C hasta 2370°C. A 2370°C, se tiene la transformación tetragonal-cubica. Ahora, la estructura cristalina de la circona es la misma que la de la fluorina (*Figura 1.2c*) [10]. Aunque la relación entre (m) y (t) proviene de más de un cambio de volumen notable, ahora, entre (t) y (c) sería más una diferencia de posición de los iones (*Figura 1.3*).

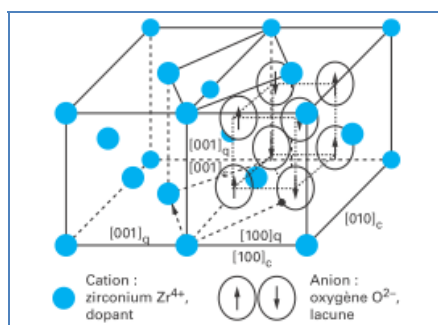


Figura 1.3 : Relación entre las estructuras tetragonal y cúbica de la circona

[10]

A temperaturas superiores a 2370°C, la circona sólida es de forma cubica como lo vemos en el diagrama siguiente para $\text{Y}_2\text{O}_3=0\%\text{mol}$ (*Figura 1.4*).



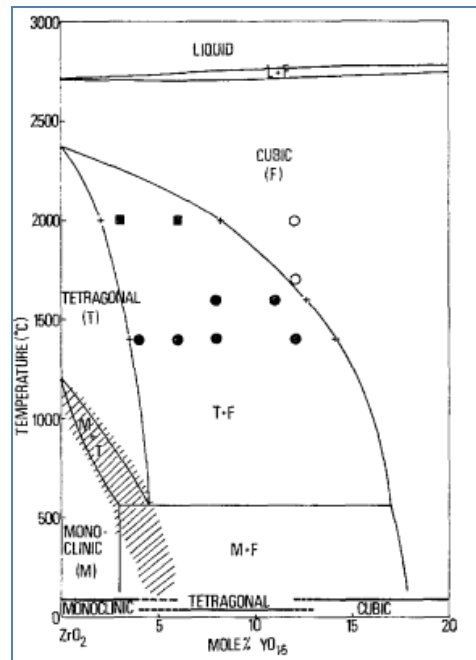


Figura 1.4: Diagrama de fase de la circona con itria [11]

Sin embargo, es en el momento de su **enfriamiento** que el óxido de circonio puede presentar algunos problemas. En efecto, durante esa etapa, se observan las transformaciones de fases “inversas” (*Figura 1.4*). La más importante para nuestro estudio es la transformación Tetragonal-Monoclínica[1-10-11]

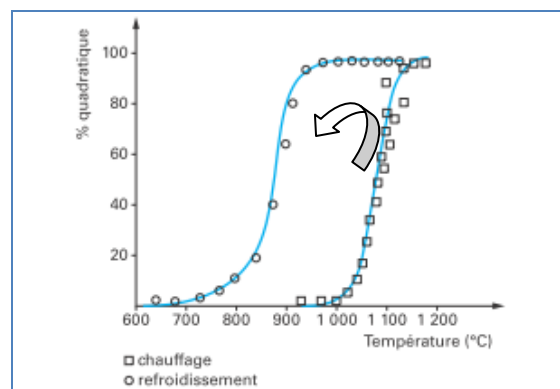


Figura 1.5 : Temperaturas de transformación (M) / (T) [5]

En la *figura 1.5*, podemos ver la existencia de una histéresis térmica durante la transformación. Eso explica que la transformación de fase se produzca a temperaturas más importantes durante el calentamiento que el enfriamiento.

En el caso de una circona pura, esta transformación (t) \Rightarrow (m) implica una aumento de volumen de 4,5%. Este cambio da lugar a concentraciones de tensiones al interior del cristal



que podrían provocar su rotura. Eso significa que cuando se prepara una muestra de zircona pura, no se garantiza la integridad de su estructura.

Ahora bien, la fase tetragonal es la que presenta las mejores propiedades mecánicas. El origen de las propiedades mecánicas de la zircona consiste en una estructura densa con microgranos (*Figura 1.6*). Cuando se observa una muestra de zircona con microscopio a escala micrométrica, no debemos tener ninguna microporosidad ni crecimiento exagerado de granos [7].

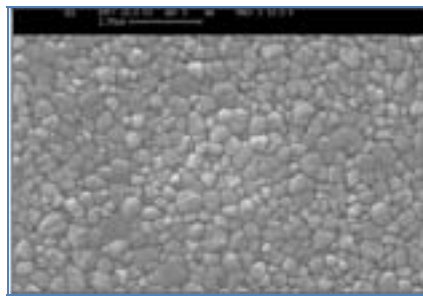


Figura 1.6: Estructura en microgranos densa y sin defectos [7]

Para conservar esta estructura a temperatura ambiente, es necesario estabilizarla con otros óxidos (MgO , CaO , CeO_2 o Y_2O_3) que van a hacer efecto casi en la totalidad del material. Estos óxidos tienen iones de valencia inferior a la del circonio. Así pues se crean unas lagunas en la red aniónica. Seguidamente, el tamaño del óxido dopante, formará una solución sólida de inserción con los pequeños (Ca^{2+} , Mg^{2+}) o una solución sólida de sustitución con los más grandes (Y^{3+} , Ce^{4+}). Aumentando el número de lagunas en aniones, la estructura cristalina tendrá cada vez menos tensión, lo que permite la transformación monoclinica en fase tetragonal incluso cúbica. Los mejores resultados son los obtenidos con el óxido de itrio (entre 3% y 5% molar) aunque su sinterización es más difícil [1-9-11-12].



1.3. Circona 3Y-TZP

3Y-TZP significa que estamos en presencia de policristales de circona con una mayoría en fase tetragonal (y una minoría en fase cúbica) estabilizada con itrio (Y_2O_3) a 3% molar. En este caso, los iones Y^{3+} y Zr^{4+} se sustituyen aleatoriamente en los sitios catiónicos del cristal. Debido a la diferencia de carga eléctrica entre los dos cationes, se formara sitios con lagunas de oxígeno [9-10]

Las propiedades mecánicas elevadas y la buena estabilización de la 3Y-TZP dependen muchísimo de su tamaño de grano que no debe ser mayor que $0,6 \mu m$. Ese material tiene las propiedades siguientes [1-10]

Propiedad	Zircona 3Y-TZP
Módulo de Young E (GPa)	210 GPa
Tenacidad K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	5,2
Dureza Vickers (GPa)	13
Densidad fase monoclinica	5,83 g.cm ⁻³ [10]
Densidad fase tetragonal	6,10 g.cm ⁻³ [10]
Densidad fase cúbica	6,09 g.cm ⁻³ [10]

Tabla 1.1: Propiedades de la circona 3Y-TZP

Desde hace poco, se utiliza este tipo de circona en odontología ya que posee las propiedades requeridas:

- Estética
- Resistencia mecánica



La microestructura de esta circona (*Figura 1.7*) para aplicaciones dentales implica la presencia de pequeños granos (diámetro incluido entre 200 y 500 nm) equiaxiales. El tamaño de grano depende principalmente de la temperatura de sinterización [1-10]

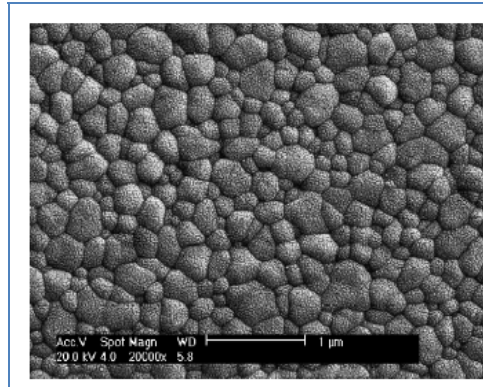


Figura 1.7: Circona 3Y-TZP sinterizada vista en SEM (procesamiento: Gercon®, Dentsply Caramco) [1]

1.4. Limitaciones en sus utilizaciones: sensibilidad a la degradación hidrotérmica.

Gracias a sus propiedades mecánicas y biocompatibles, este material fue preliminarmente utilizado en aplicaciones ortopédicas, particularmente en las prótesis de cadera. Sin embargo, en los años 2000 se observó un daño masivo de rotura de cabezas femorales de prótesis de circona (3Y TZP- Prozyr). El cual llevó a determinar que la humedad jugó un papel decisivo en el proceso de degradación de esta circona, puesto que no se realizó una buena sinterización de la misma, quedando microporos en superficie, los cuales sirvieron de canal para la inclusión de la humedad en el interior de la prótesis [3-13]

La circona puede sufrir degradación a baja temperatura (*Low Temperature Degradation LTD*) que se manifiesta por una transformación espontánea de fase tetragonal \Rightarrow monoclinica. Esa transformación genera una pérdida de simetría (*Figura 1.8*). El cambio de fase cristalográfica da lugar a una cizalla en superficie y obtenemos un material con una textura (es decir que existe una orientación preferencial dentro del cristal).



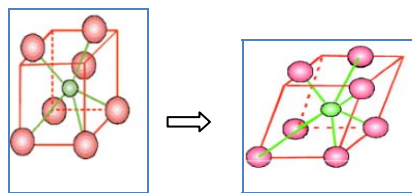


Figura 1.8: Pérdida de simetría en la transformación t->m [7]

Primero, la degradación se inicia en los granos de la superficie alrededor de defectos. Los cristales forman unas maclas en la superficie y cambian de volumen debido al cizallamiento. Luego, la transformación se genera poco a poco hasta obtener un material con una fase monoclinica dominante. Además, este fenómeno genera también grietas. En este momento, la degradación se inicia en volumen gracias a un proceso de nucleación y de crecimiento de fase monoclinica. Este fenómeno depende mucho de las propiedades del material, a saber su porosidad, sus tensiones residuales y su tamaño de grano [3]

Al final, la degradación a baja temperatura reduce la resistencia mecánica del material, su tenacidad y cambia su densidad. Además, la transición de fase tetragonal \Rightarrow monoclinica da lugar a la presencia de microgrietas en la zircona. Esta transición, que empieza en la superficie y se propaga dentro del material, se ve favorecida por la presencia de agua o vapor de agua [3-13]



2. OBJETIVOS

Se utilizan dos tipos de muestras, AS y VITA. La circona AS se prepara en el laboratorio de cerámicas de la ETSEIB a partir de un polvo TOSOH tipo TZ-3Y-E, y la circona VITA es un material industrial preparado por la empresa VITA Zahnfabrik.

Objetivo Principal

Determinar si existe degradación en dos tipos de circona 3Y-TZP (AS y VITA) después de someterse a envejecimiento mediante diferentes tiempos de exposición en atmosfera controlada y cuantificar el porcentaje de fase monoclinica obtenido.

Objetivos Específicos

- Someter a degradación circona :
 - Con y sin color
 - Con y sin esmalte
 - Con y sin desbaste dental

- Familiarizarse con técnicas de caracterización como:
 - Difracción de Rayos X (XPS)
 - Espectroscopia de Fotoelectrones con Rayos X (XPS)
 - Microscopia RAMAN

- Aprender los procesos de preparación de:
 - Circona dental
 - Esmalte
 - Acabado superficial



3. Metodología experimental

3.1. Elaboración de las muestras AS

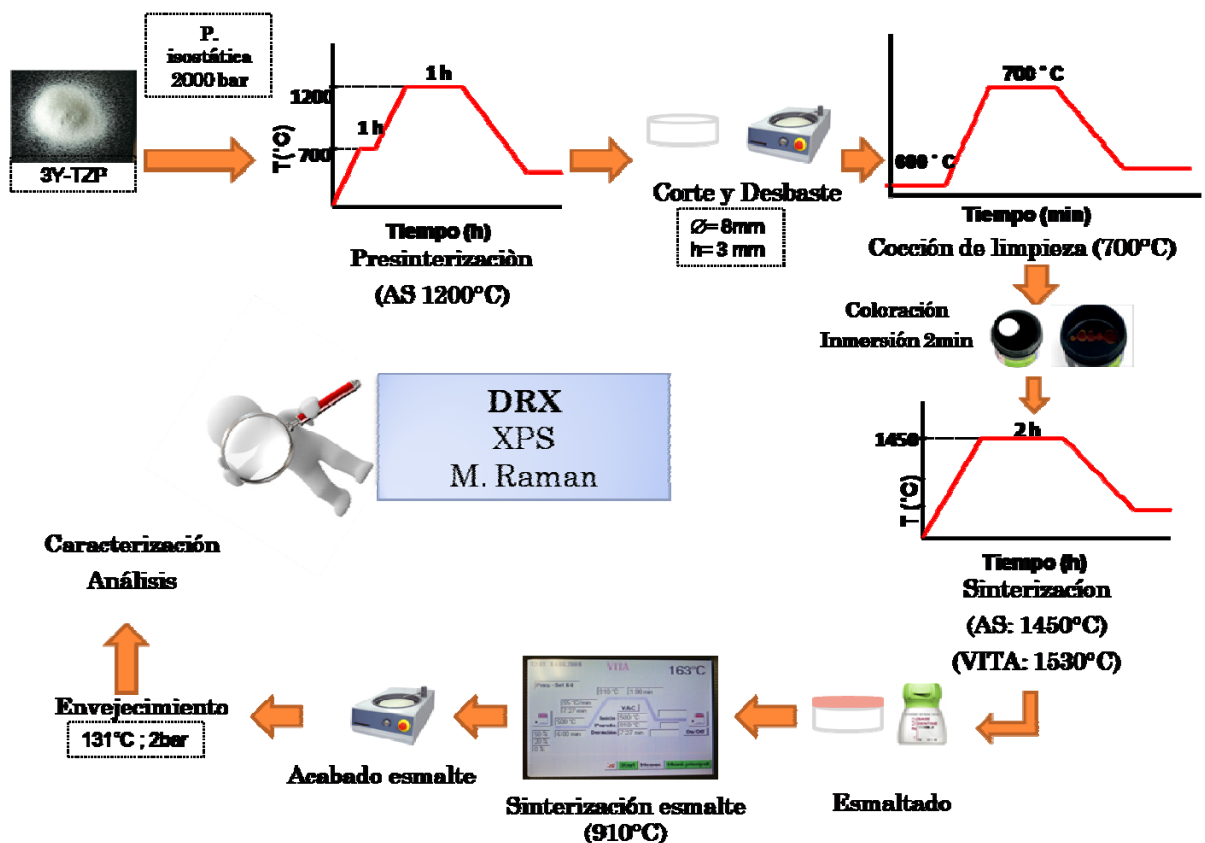


Figura 3.1: Esquema del proceso de fabricación y estudio de las muestras

Para la elaboración de una barra de circona (Figura 3.1), se somete a presión isostática de 2000 bar y durante 5 min el polvo de circona 3Y-TZP. El molde empleado es de poliuretano para disminuir el riesgo de contaminación de la circona grado biomédico.

Luego, se presinteriza la barra obtenida a 1200°C en un horno OBERVAL MOD ST-18 y así se obtiene un material más manejable (Figura 3.2). Las velocidades de calentamiento y enfriamiento son de 3°C.min⁻¹. Además, se realiza un paso de eliminación de aditivos durante el calentamiento. Por eso, se mantiene la temperatura a 600°C durante una hora.

Seguidamente, se procede a cortar y desbastar esta barra, sin perder la integridad del material.



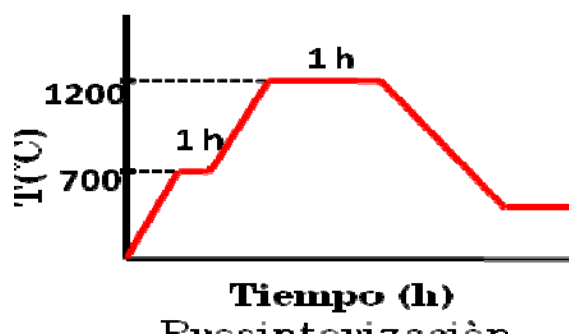


Figura 3.2: Tratamiento térmico de presinterización

El corte se elabora en un equipo semi-automático y sólo se utiliza agua como lubricante para evitar que las muestras se contaminen. Se obtienen muestras de 8 mm de diámetro y 3 mm de altura. Luego, se realiza el proceso de desbaste para eliminar la rebaba de la superficie, mediante un paño STRUERS MD Piano 120 de diamante.

Posteriormente, se realiza una cocción de limpieza en el horno de vacío, VITA Vacumat 40T durante cinco minutos a 700°C (*Figura 3.3*)

Cocción de limpieza en el VITA VACUMAT®

Presec $^{\circ}\text{C}$	min.	min.	$^{\circ}\text{C}/\text{min.}$	Temp. aprox. $^{\circ}\text{C}$	min.	VAC min.
600	3.00	3.00	33	700	5.00	0.00

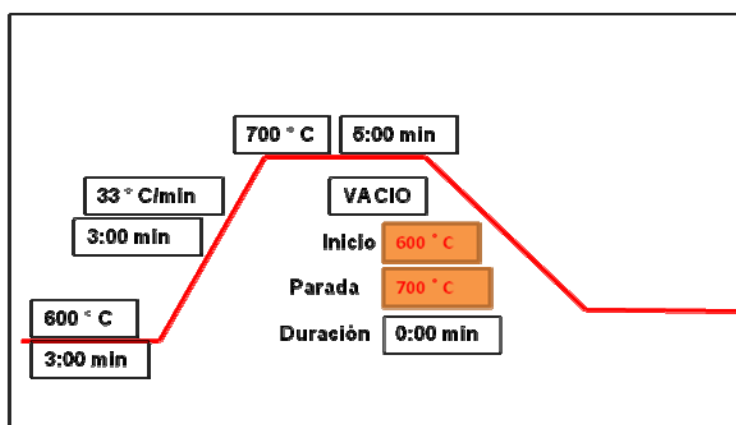


Figura 3.3: Cocción de limpieza



En este momento, tenemos un material sin color. Para estar más cerca de un diente real, se colorean las pastillas obtenidas por inmersión en el Coloring Liquid LL1 de VITA in-Ceram YZ durante dos minutos. A continuación, se procede a la sinterización a 1450°C durante dos horas. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento son de 3°C.min⁻¹ (Figura 3.4).

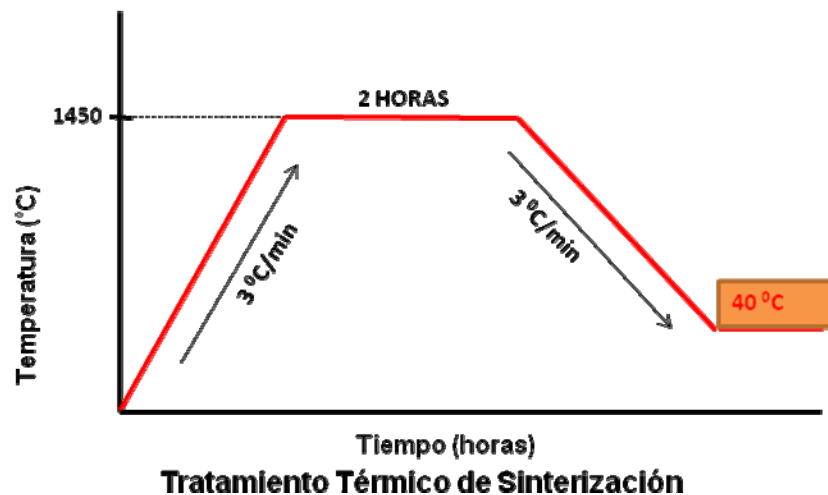


Figura 3.4: Tratamiento térmico de sinterización

Una vez termina la sinterización se procede al esmaltado, siguiendo el procedimiento recomendado por la empresa VITA Zahnfabrik GmbH. Se aplica primeramente una capa fina de esmalte (Base Dentine Vita VM9) y se somete a una primera cocción (*Cocción Wash*) a 950 °C durante un 1 minuto también en el horno de vacío mencionado anteriormente. Posteriormente se coloca una capa de esmalte más gruesa de más o menos 500 µm de espesor y se realiza la segunda cocción (*Cocción de dentina*) a 910°C durante 1 min. Por último, se hace un acabado superficial del esmalte para obtener un buen aspecto de la prótesis dental, mediante el uso de un paño blanco Buehler y sílice coloidal, durante un tiempo aproximado de 7 min y luego con un paño Struers y sólo agua se proporciona brillo y limpieza a la muestra.

Las muestras VITA se consiguen en el mercado ya presinterizadas, y a partir de este momento se someten al mismo proceso de trabajo que reciben las AS, con la diferencia que la sinterización se realiza en el horno VITA Zyrcomat T a 1530 °C durante dos horas, siguiendo especificaciones técnicas de la empresa.



3.2. Proceso de Envejecimiento

El envejecimiento utiliza la equivalencia tiempo-temperatura, mediante un ensayo acelerado (es decir, se quiere observar lo que ocurre a temperatura más alta y a un tiempo más corto respecto a lo que se produce a temperatura más baja y a tiempo más largo) en una autoclave con temperatura de 131°C y una presión de 2 bars. Una hora en la autoclave bajo estas condiciones equivale casi a cuatro años *in vivo*.

Las muestras patrones se evalúan en la autoclave entre 1h y 96h y las muestras de estudio sólo 5h, 10h y 30h.



3.3. Muestras

Durante el procedimiento de envejecimiento en autoclave, se colocan diferentes tipos de muestras VITA y AS que se distinguen por la presencia o no de color, esmalte o desbaste dental (fresas Meisinger anillo azul, ISO 806 104 173 524 023). Todos los cambios aplicados se hacen sobre la muestra sinterizada, excepto por la coloración que se realiza en una probeta presinterizada. Además se nota que las muestras AS se fabrican en el laboratorio mientras que las de VITA se reciben ya presinterizadas. Clasificación de las muestras.

- **Patrón:** una muestra patrón es una muestra sin color, sin esmalte y sin desbaste. Es la referencia experimental para evaluar cómo afecta cada parámetro.

Evaluación de un parámetro

- **Color, C:** es una muestra donde se ha hecho solamente una coloración
- **Esmalte, E:** es una muestra con una capa de esmalte dental
- **Fresada, F:** es una muestra con desbaste dental

Evaluación de dos parámetros

- **Color y esmalte C+E:** se colorea la muestra, se sinteriza y se esmalta
- **Color y Fresada C+F:** se colorea la muestra, se sinteriza y se realiza un desbaste dental
- **Esmalte y Fresada E+F:** se sinteriza la probeta, se esmalta y se hace el desbaste dental

Evaluación de tres parámetros

- **Color, esmalte, fresada C+E+F:** esta muestra es la típica que se podría ver en el laboratorio del dentista. Se colorea, se aplica el esmalte y algunas veces se podría observar un desbaste dental realizado al final como retoque del diente, aunque no esté recomendado.
- **Color, fresada, esmalte C+F+E**



3.4. Caracterización y mediciones

3.4.1. Propiedades del material

Todas las muestras de zircona son sinterizadas durante el procedimiento de preparación. Esta etapa permite la obtención de una zircona 3Y-TZP con buenas propiedades mecánicas.

Propiedad	Zircona 3Y-TZP	Zircona VITA	Esmalte
Módulo de Young E (GPa)	210 GPa	-	-
Tenacidad K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	5,2	5,1	-
Dureza Vickers (GPa)	13	13	9,3
Tamaño de grano (μm)	0,3	0,3	-
Espesor (μm)	-	-	-
Densidad fase monoclinica	5,83 g.cm ⁻³ [10]	-	-
Densidad fase tetragonal	6,10 g.cm ⁻³ [10]	-	-
Densidad fase cúbica	6,09 g.cm ⁻³ [10]	-	-

Tabla 3.1: Propiedades de las muestras

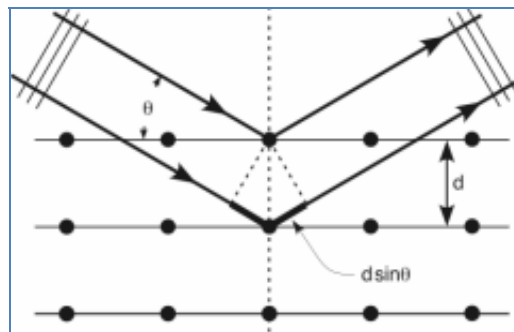


3.4.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica experimental que da lugar a la determinación de presencia de micro, nano o policristales en los materiales.

Esta técnica utiliza la ley de Bragg. Una haz monocromática y paralela que interfiere con un cristal va a ser difractado en una dirección dada por cada familia de plano reticular según la

ley de Bragg : $2d \sin \theta = n \cdot \lambda$. (Figura 3.5)



n : orden dado de difracción

λ : longitud de onda de la viga de rayos X

Figura 3.5: Esquema de la difracción de un rayo dentro de un cristal

La ley de Bragg supone *a priori* (sin justificación) la igualdad de los ángulos incidentes y emergentes. Las direcciones de difracción permitidas son definidas por los nódulos recíprocos de la red cristalina.

Para obtener la difracción, la onda difractada debe ser coherente, es decir que la diferencia de fase entre los rayos que encuentran un plano debe ser igual a un valor entero. En este caso, el ángulo (a partir de lo cual se observe la desviación del rayo) es igual al ángulo incidente y es característico a la distancia inter-reticular d . Cuando se conoce la longitud de onda λ , la distancia d se mide sólo con el parámetro θ y permite también la identificación de la clase del cristal.



En el equipo difractómetro (*Figura 3.6*), un detector mide la intensidad de la radiación X difractada en ciertas direcciones. El espectro obtenido representa la intensidad como una función del ángulo difractado ($I=f(2\theta)$). La intensidad de los picos es un parámetro complejo

que se calcula con la ecuación siguiente : $I = F^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$ donde:

- F es el factor de estructura: define el efecto de la estructura del cristal frente a la intensidad de la haz difractada,
- p la multiplicidad,
- $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \right)$ el factor de polarización de Lorentz: combine dos influencias, el factor de polarización y el factor de Lorentz. que muestra los aspectos geométricos en relación con la orientación de los planos reflejados dentro del cristal,
- M el factor de temperatura: modela el efecto de la temperatura teniendo en cuenta las vibraciones térmicas de los átomos [14].

El objetivo del estudio con difracción de rayos X es evaluar el volumen de fase monoclinica presente dentro del cristal. De hecho, se habla de degradación cuando se tiene un porcentaje crítico de fase monoclinica frente a la fase tetragonal.



Figura 3.6: Fotografía de una máquina de DRX

3.4.2.1 Evaluación del porcentaje de fase monoclinica

Después de la degradación se analizaron las muestras de circonita por difracción de rayos X, en un difractómetro XRD Philips MRD. Obteniéndose espectros de difracción evaluados en el rango $24^\circ \leq 2\theta \leq 78^\circ$ que luego se analizaron con el programa *Origin 8.0*, utilizando el método de Toraya [4]. Hay tres picos interesantes para evaluar la fase monoclinica:



- Dos picos de fase monoclinica $(\bar{1}11)$ a $2\theta = 28^\circ$ (pico 1) y (111) a $2\theta=31^\circ$ (pico 3)
- Un pico (101) de la fase tetragonal a $2\theta=30^\circ$ (pico 2)

El siguiente espectro (*Figura 3.7*), indica la zona considerada para el análisis de la fase monoclinica. En la práctica, sólo se estudia la presencia de la fase monoclinica.

La evaluación de esta fase se hace siguiendo la ecuación:

$$Vm = \frac{K * I_m^{(28+31)}}{K * I_m^{(28+31)} + I_t}$$

$I_m^{(28+31)}$: suma areas monoclinicas para el pico 1 y 3
 I_t : area del pico tétragonal 2
 K : cons tante zona estudiada

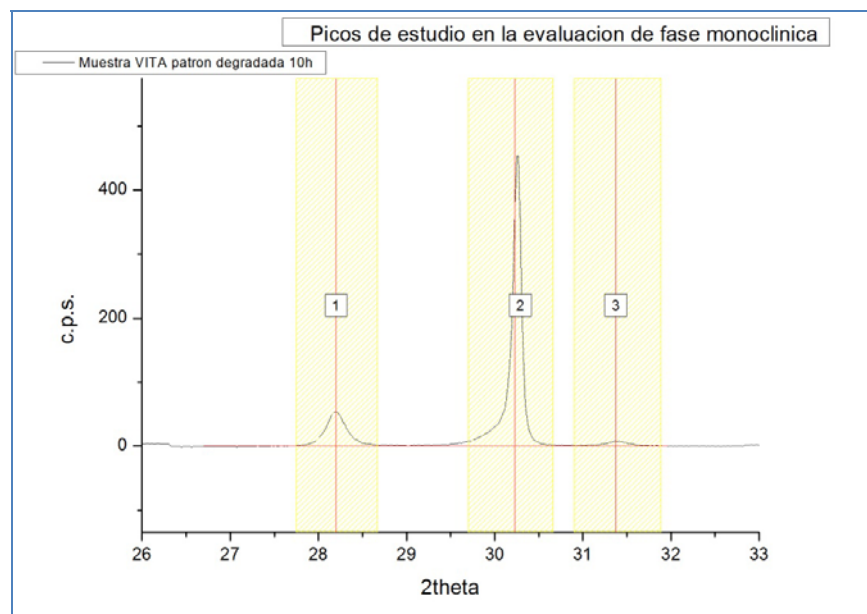


Figura 3.7: Picos de estudio en la evaluación de fase monoclinica



3.4.3. Análisis XPS (X-Ray photoelectrons spectroscopy)

La técnica XPS está adaptada al análisis de la superficie de muestras. Un haz de fotones excita la superficie y se liberan electrones con una energía cinética característica que permite la identificación y la cuantificación de los elementos presentes en superficie. Se puede también determinar el estado de oxidación de estos elementos.



Figura 3.8: Fotografía del equipo XPS

El equipo se divide en cuatro partes:

La fuente de radiación: permite la elección de diferentes tipos de rayos X y para ello se utiliza el aluminio (Al) o el magnesio (Mg). La información obtenida es la misma pero el aluminio emite una mejor señal para ver los elementos no dominantes, y el magnesio da una información más superficial. A esos elementos se asocia una energía de radiación.

$$\lambda(\text{Al}_{K\alpha})=1486,6\text{eV}$$

$$\lambda(\text{Mg}_{K\alpha})=1253,6\text{eV}$$

En nuestro ensayo, el análisis XPS se hace con el aluminio.

El detector: Se utiliza un **detector tipo SPECS**, que trabaja en un intervalo conteniendo la energía λ de la fuente de radiación.



El “neutralizador”: descarga eléctricamente la muestra, lo que permite la obtención de un espectro sin desplazamiento.

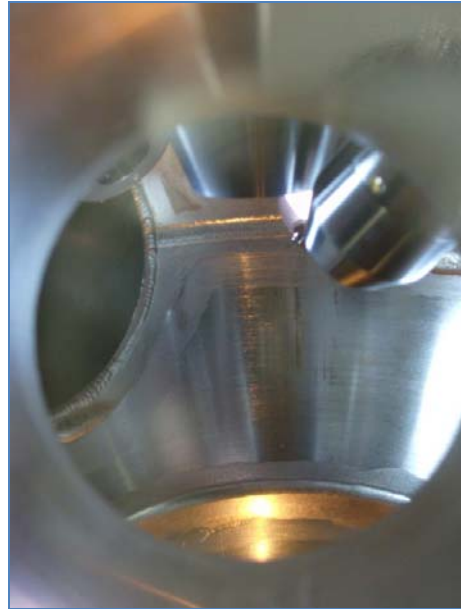


Figura 3.9: Fotografía de las “sondas” del XPS

El proceso físico:

Un rayo X estimula los electrones en cualquier orbital y los electrones salen a una velocidad típica. Con este ensayo, se determina la energía de enlace E_b (energía que hay entre un electrón y el núcleo). La E_b es una energía específica de cada elemento químico y también de cada orbital de este elemento. Utilizando la igualdad siguiente se puede calcular esta energía:

$$E_b = h\nu - E_c - W$$

Donde

- **E_b :** energía de enlace. Da informaciones sobre el electrón desplazado y así da una información química.
- **$h\nu$:** esta energía es la que se aplica con el rayo X. Así conocemos su valor durante el ensayo.
- **E_c :** energía cinética del electrón que sale de su orbital. Se obtiene gracias a la velocidad del electrón que quita su orbital.
- **W :** Energía de trabajo que depende de la máquina. Es una constante.



3.4.4. Microscopia RAMAN

La microscopia Raman es una técnica no destructiva de caracterización adaptada al estudio y al control de materiales cerámicos. Contrariamente a la difracción de los rayos X, este método permite analizar áreas pequeñas del material.

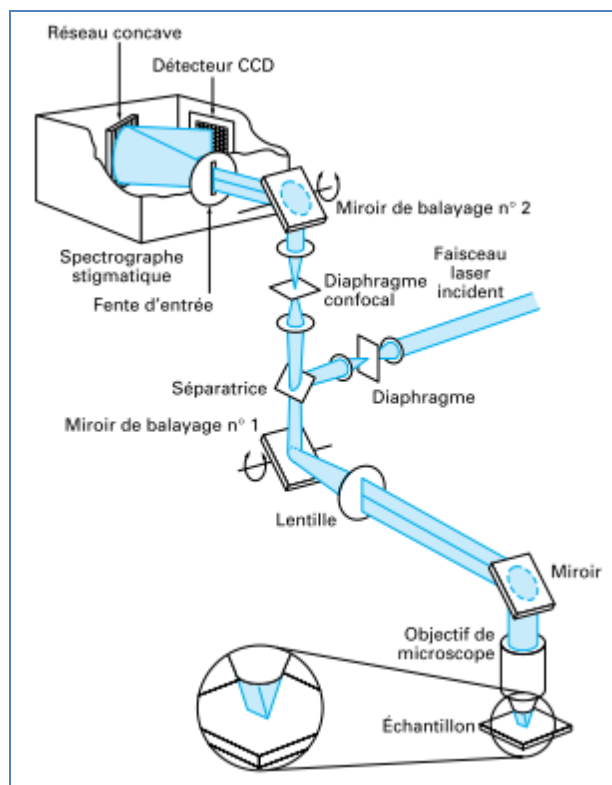


Figura 3.10: Esquema del montaje óptico del equipo [15]

Se utiliza más precisamente la microscopía Raman para el estudio de la transformación de fase de la circona estabilizada 3Y-TZP. Efectivamente, la transformación (t)-(m) da lugar a zonas de fragilización dentro del material.

Las muestras estudiadas fueron una sin color- sin esmalte (AS) y dos con color y esmalte (AS y VITA). Se estudió un corte transversal de las muestras en la interface esmalte-circona [15].



4. Resultados experimentales y discusión

4.1. Influencia del proceso de elaboración

Para estudiar la influencia del proceso de elaboración frente a la degradación, se compararon las muestras patrones de dos tipos de circona AS y de un tipo de circona VITA industrial. Las características particulares de estas muestras se describen a continuación:

Muestras AS_(SCD): Circona AS, Sinterizada, Cortada y Desbastada.

Las muestras AS_(SCD) se distinguen por el proceso de preparación, durante el cual no se presinterizaron previamente, sino que directamente se llevaron a sinterizar a 1450°C, posteriormente, se cortaron y desbastaron, se someten a un tratamiento térmico a 1200°C y se sometieron al proceso de envejecimiento.

Muestras AS_(PCDS): Circona AS, Presinterizada, Cortada, Desbastada y Sinterizada.

Las muestras AS_(PCDS) se presinterizaron a 1200 °C, luego se cortaron y desbastaron, para posteriormente, sinterizarse (1450°C) y someterse al proceso de envejecimiento

Muestras VITA: Circona industrial, marca VITA.

Esta circona se compra ya presinterizada (a condiciones no conocidas), luego se procede a cortar, desbastar y sinterizar a 1530°C, siguiendo especificaciones técnicas del proveedor.



Tras el análisis por DRX y el tratamiento por Origin, se obtiene el siguiente gráfico (*Figura 4.1*):

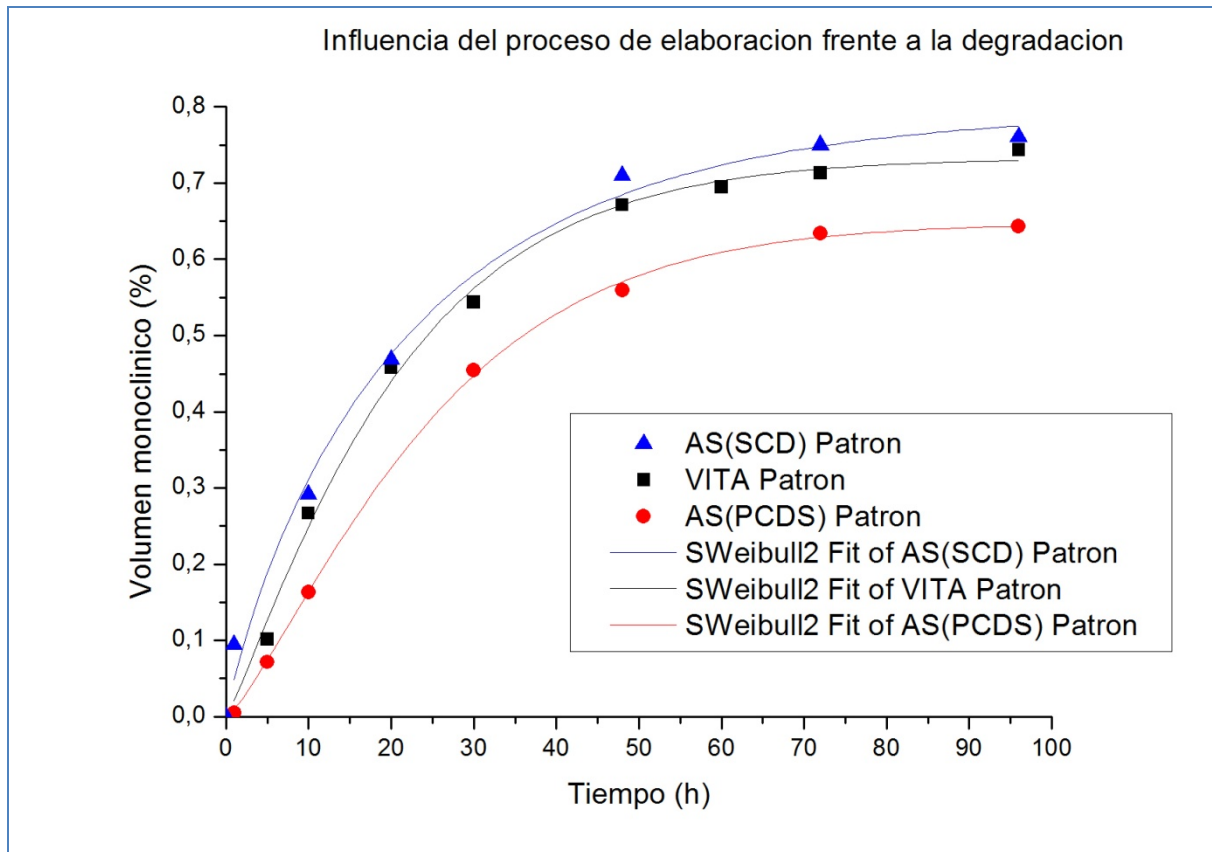


Figura 4.1: Curvas de degradación de las muestras patrón de las circonas AS y VITA.

Cualquiera que sea el tipo de material, se produce una degradación hidrotérmica. Para cada curva, se observan dos zonas:

- Una primera parte lineal
- Una segunda zona estable



Como se mencionó anteriormente, en las prótesis de cadera las condiciones de sinterización tienen su importancia. Durante la preparación, las muestras VITA requieren una temperatura de sinterización más alta con respecto a las AS, con lo que se puede suponer que las muestras VITA tienen menos porosidad y van a ser menos susceptibles a la degradación hidrotérmica. Sin embargo se observó lo contrario. Esto podría ser debido a una diferencia en la composición del polvo inicial. Puesto que, la empresa VITA Zahnfabrik GmbH no da una información exacta de ésta, sólo que el material es una circona tipo 3Y-TZP, al igual que la AS. Por lo tanto, un estudio más adelante del polvo VITA podría dar una información más precisa.

Con respecto a las circonas $AS_{(PCDS)}$ y $AS_{(SCD)}$, se atribuye la diferencia en porcentaje de fase monoclinica al proceso de fabricación, ya que la $AS_{(PCDS)}$ se desbasta y luego se sinteriza, mientras que la $AS_{(SCD)}$ se sinteriza y luego se desbasta.

El desbaste da lugar a una mecanización de la superficie y genera nanogranos. Además, este proceso mecánico genera una fase monoclinica que se puede eliminar tras un tratamiento térmico. Por ejemplo, la sinterización permite una reorganización de la microestructura. La aumentación de temperatura permite la transformación inversa (m)->(t). Así pues, la diferencia entre estas circonas viene de otro fenómeno.

Efectivamente, el desbaste genera también una textura que se mantiene con una elevación de temperatura. Esta textura de la fase tetragonal se observe en el espectro de difracción de rayos X (*Figura 4.2*). Efectivamente, se puede decir que hay una textura del material cuando la distancia relativa entre los dos picos a $2\theta=35^\circ$ disminuye en comparación con una circona no desbastada [16]. Se observó que este fenómeno juega un papel importante en el proceso de degradación. La diferencia entre las dos circonas AS observada podría provenir del tratamiento térmico que sigue este desbaste. La sinterización se realiza a 1450°C por la $AS_{(PCDS)}$ mientras que la $AS_{(SCD)}$ se trata a 1200°C . Si comparamos los dos espectros de DRX de estas dos circonas, se observaría una textura más importante que las presinterizadas.



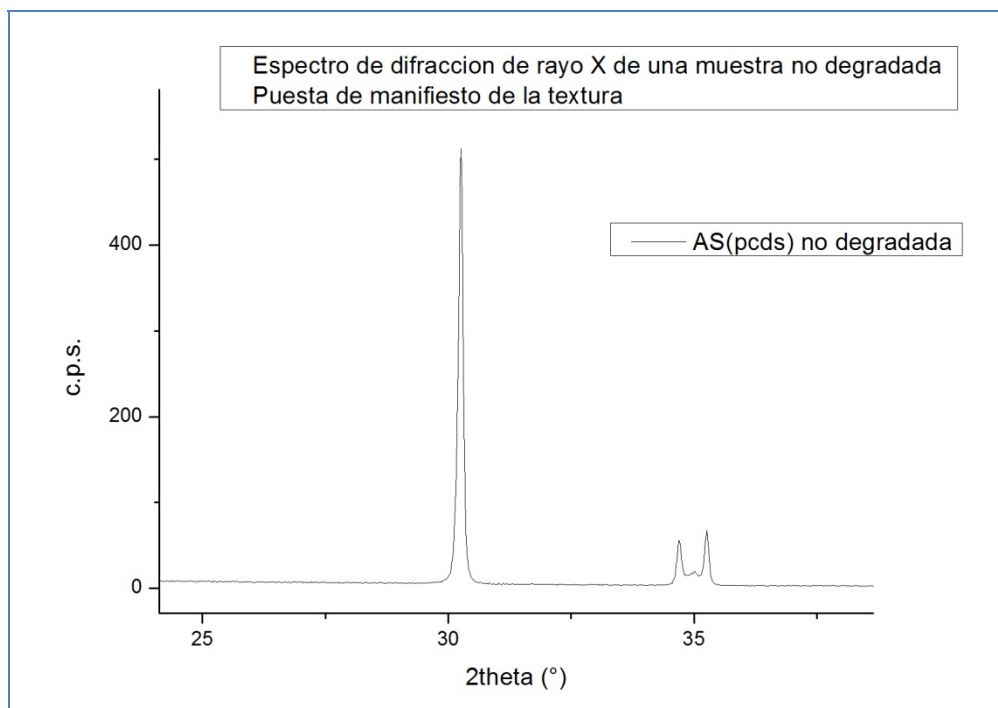


Figura 4.2: Puesta de manifiesto de la textura en el espectro de DRX

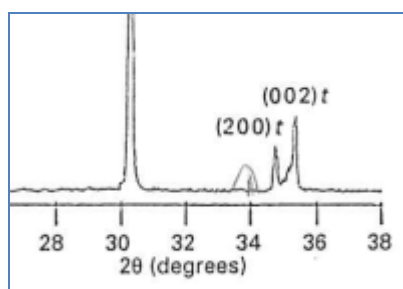


Figura 4.3: Espectro de DRX de una circona no desbastada [16]

El desbaste genera una textura en la superficie de la muestra que se mantiene, aun después un tratamiento térmico, la cual permite una disminución de fase monoclinica.



4.2. ¿Influye el color en el proceso de degradación?

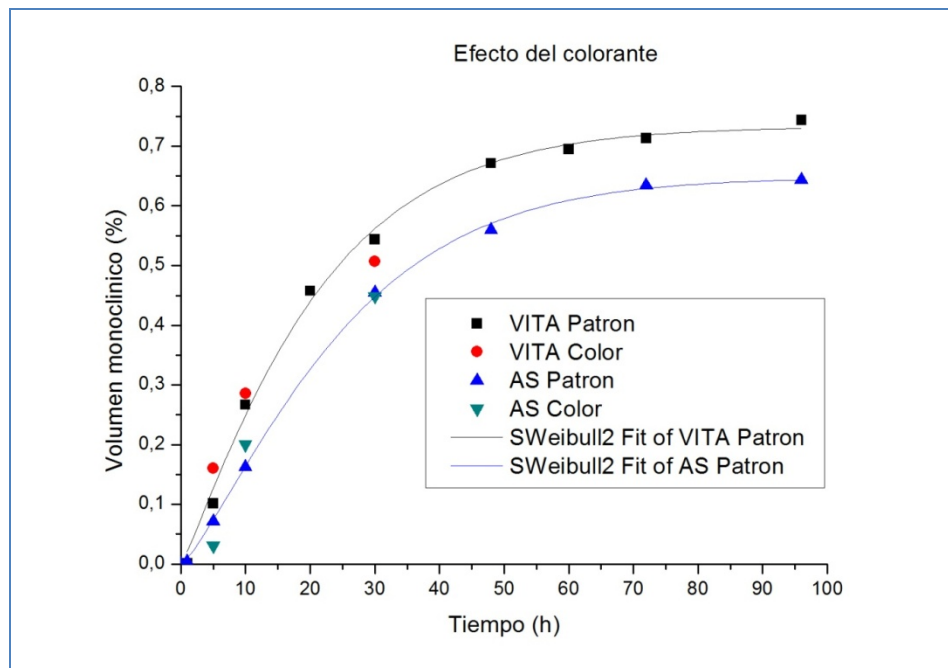


Figura 4.4: Superposición de datos de las muestras patrones y con color.
Elaboración de la curva analítica

De la anterior figura (*Figura 4.4*) se puede observar que el colorante no afecta la degradación, ya que tanto los valores de una circona patrón como los de una circona con color dan porcentajes similares. Se supone que el colorante Coloring Liquid LL1 de VITA in-Ceram YZ contiene una forma oxidada del hierro.

Así pues, este colorante resuelve únicamente el problema estético de la circona dental. En un futuro, se podría pensar en utilizar un aditivo que permita una mejora de la circona frente a la degradación. Por ejemplo, sustituir el hierro por el cesio. Con este componente, la circona dental podría dar menos porcentaje de fase monoclinica durante el proceso de degradación.



4.3. Influencia del esmalte y del desbaste dental en las prótesis

Las etapas de preparación de muestras podrían influir a favor o no de la transformación de fase tetragonal-monoclínica. Por eso, se analizan por difracción de rayos X unas muestras de VITA., que han sido elaboradas con o sin esmalte y con o sin desbaste dental.

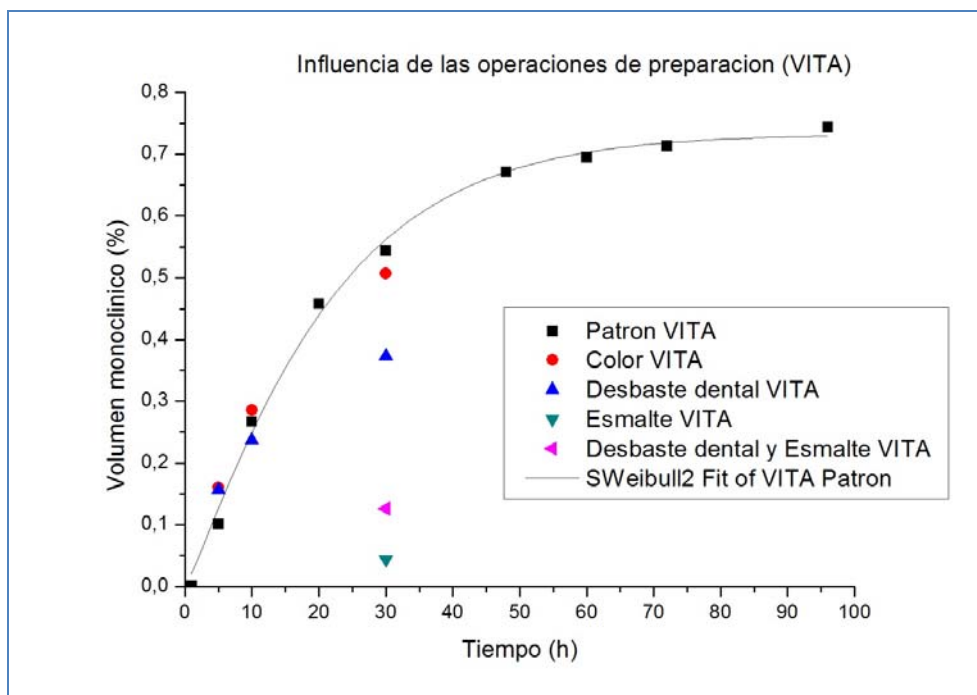


Figure 4.5: Influencia de las operaciones de preparación de las muestras VITA

Del gráfico (Figura 4.5) se observa que:

El Esmalte: en las muestras que contenían una capa de esmalte no se presentó transformación monoclínica, asumiéndose que este actúa como una barrera protectora frente a la degradación.



El Desbaste Dental: como se observó durante el estudio de las muestras patrones, el acabado superficial mejora la resistencia a la degradación de la circonita dental. El desbaste da al material una textura y una orientación preferencial en la superficie.

Desbaste dental y Esmalte: los resultados indican que las muestras con desbaste dental y esmalte se degradan menos que aquellas que sólo tienen esmalte. Durante el proceso de preparación de estas muestras, las muestras son desbastadas con una fresa Meisinger y esmaltadas directamente sin tratamiento térmico entre las dos operaciones.

Gracias a estos ensayos, se puede concluir que el esmalte actúa como una capa “impermeable” a la degradación. Efectivamente, sería más difícil de degradar hidrotérmicamente una circonita esmaltada que una sin esmalte debido a la organización del esmalte. Se valida también la observación que el desbaste frena el proceso de degradación texturando la superficie. Se podría esperar que los procesos juntos darían un porcentaje de fase monoclinica inferior a los observados por cada uno.

Pero, como se suponía durante el estudio de las muestras patrones, se debe realizar un tratamiento térmico luego a un desbaste. En la preparación de las muestras con desbaste dental y esmalte no se realiza un tratamiento térmico antes de esmaltar. Así pues, se podría suponer que se crea unos caminos preferenciales en la interface, favoreciendo su degradación.

Se nota aquí que los resultados serían parecidos para las muestras AS. Pero la dificultad de análisis de probetas con esmalte limita este estudio a las de VITA. Efectivamente, la difracción por rayos X no permite el análisis del esmalte debido a las reflexiones obtenidas. Así, se quita el esmalte puliendo. Pero a la interface, esta capa no está uniforme. Pulir permite de sacar el esmalte solo por capas. Pero se debe tener cuidado para no dañar las primeras espesores de circonita que son las primeras que se degradarán.



Conclusiones y recomendaciones

La circona dental industrial VITA se degrada más que la AS. En conclusión del proyecto, se puede decir que las operaciones de preparación forman una parte del proceso de protección a la degradación de la circona.

El esmalte actúa como una capa protectora, dando así un menor porcentaje de fase monoclinica. Sin embargo, la conclusión la más fuerte de este estudio sería la importancia del desbaste dental y del acabado superficial. Se observó que esta etapa permite una mejora de la prótesis dental, debido a la creación de una orientación superficial y de una textura. Por otro lado, los experimentos han enseñado que el colorante utilizado no juega un papel decisivo.

Las recomendaciones resultantes del proyecto para la fabricación de las prótesis de diente son las siguientes:

- Utilizar un colorante que protegía la circona, por ejemplo un colorante con cesio
- Realizar un acabado superficial de la muestra presinterizada
- Hacer un desbaste dental de la circona y someterla a un tratamiento térmico antes de esmaltarla.



Agradecimientos

Agradezco a mi tutor Emilio Jiménez Piqué que me ha dado muchos consejos durante este proyecto. Me enseñó el método de estudio científico de los resultados y me ha dado una cierta independencia en los ensayos.

Me gustaría agradecer también a mi doctoranda Astrid Oasis Rueda Arango que se ha dedicado en ayudarme a lo largo del proyecto, enseñándome los pasos de elaboración de las muestras y de estudio de los datos obtenidos. Estaba siempre conmigo en los momentos difíciles del proyecto.

Además, doy la gracias a José Alejandro Muñoz que me ha explicado unos mecanismos importantes. Me ayudó también por la parte informática de este estudio, explicándome el programa Origin y el misterio de los espectros de rayos X.

Tengo igualmente un pensamiento a los técnicos del CnRE por su disponibilidad tal por los ensayos de Difracción de Rayos X como la teoría de la Espectroscopia de Fotoelectrones con Rayos X. Fueron indispensables a la realización del proyecto.

Por fin, gratifico el personal técnico del laboratorio CIEFMA que estaba siempre a mi lado para aconsejarme o ayudarme con la técnica experimental.



A. Coste económico e impacto ambiental

A.1 Coste económico

El coste económico se divide en tres partes:

- Coste de preparación de material

Producto	Cantidad	Precio unitario	Precio total
Polvo 3Y-TZP <i>Tosoh</i>	80g	0,12€/g	9,60€
Fresa Desbaste Dental	1p	5€/p	5€
Barra VITA presinterizada	4p	6€/p	24€
Base Dentina VITA VM9	5g	0,20€/g	1€
Pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives</i> 30µm	1L	110€/L	110€
Pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives</i> 6µm	0,5L	110€/L	55€
Pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives</i> 3µm	0,30	110€/L	33€
Suspensión coloidal Sílica	0,7L	120€/L	84€
Sesión de cortadora	10h	10€/h	100€
Sesión de pulidora	12h	10€/h	120€
Sesiones de cocción	60h	20€/h	1200€
Total preparación material			1261€



- Coste Análisis y ensayos

Ensayo / Análisis	Cantidad	Precio unitario	Precio total
Envejecimiento (autoclave)	571h	30€/h	17130€
Difracción Rayos X	40h	70€/h	2800€
Microscopia Raman	2h	70€/h	140€
Análisis XPS	10h	100€/h	1000€
Total Análisis			31070€

- Coste humano (5 meces)

Personal	Cantidad	Precio unitario	Precio total
Jefe de proyecto	32h	100€/h	3200€
Doctorando	250h	60€/h	15000€
Técnico	70h	60€/h	4200€
Ingeniero	600h	30€/h	18000€
Total coste humano			40400€

Coste del proyecto de fin de carrera: 72 741€



A.2 Impacto ambiental

Este proyecto ha tenido un impacto ambiental medio, debido a las utilizaciones de los diferentes hornos.

- Fabricación del material: Cada barra de circona se sinteriza durante 10 horas en total, provocando una aumentación de la temperatura local. Eso necesitaba la utilización de procesos de enfriamiento.
- Máquinas e instalaciones: los dispositivos utilizados han utilizado agua, agua destilada y electricidad. No se generaba ningún tipo de residuo. Para disminuir el impacto ambiental, se tiraba el agua caliente del ensayo de envejecimiento cuando tenía una temperatura ambiente.

Contaminación: la contaminación producida durante el proyecto era la eliminación de la suspensión de diamante utilizada durante el pulido de las muestras.



Bibliografía

- [1] I. Denry, J.R. Kelly “*State of the art of zirconia for dental applications*” Dental Materials 24 (2008): 299-307
- [2] C. Piconi, G. Maccauro “*Zirconia as a ceramic biomaterial*” Biomaterials 20 (1999): 1-25
- [3] J. Chevalier “*What future for zirconia as a biomaterial*” Biomaterials 27 (2006): 535-543
- [4] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Sömiya “*Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-Ray Diffraction*” Journal of the American Ceramic Society 67 (1984): C-119-C-121
- [5] [www.studiodentaire.com, 26 April 2009]
- [6] [http://www.inserm.fr/, 26 April 2009]
- [URL:http://ist.inserm.fr/basisrapports/parodont/MP%20ch7.htm]
- [7] Y. Mahiat “*La zircone cette méconnue*” Stratégie prothétique : vol.6, n°1, (2006)
- [8] P.F. Manicone, P. Rossi Iommetti, L. Raffaelli “*An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications*” Journal of dentistry 35 (2007): 819–826
- [9] S. Testu, “*Clase de ceramic y porcelana*” (2008-2009)
- [10] G. Moulin, J. Favergeon, G. Béranger “*Zircone, céramique fonctionnelle*” Techniques de l'ingénieur (N3 210) : 1-13
- [11] H.G. Scott “*Phase relationships in the zirconia-yttria system*” Journal of Materials Science 10 (1975): 1527-1535
- [12] J. Robert Kelly, I. Denryb “*Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview*” Dental Materials 24 (2008): 289–298
- [13] J. Chevalier, B. Cales, J-M Drouin “*Low temperature aging of Y-TZP ceramics*” J Am Ceram 82 (1999):2150-2154
- [14] C. Kittel “*Physique de l'état solide*” Dunod (1994): Capítulo 2
- [15] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelinourt, F. Fillaux “*Spectrométrie Raman*” Techniques de l'ingénieur (N2 865) : 3-22



- [16] D.J. Kim, H.J. Jung, H.J. Kim "*t*->*r* transformation of tetragonal zirconia alloys » Journal of Materials Science Letters 14 (1995): 285-288

